

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 11-007935

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

B32B 5/32

C08J 9/00

C08L 23/02

(21)Application number : 09-156390

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 13.06.1997

(72)Inventor : UETANI YOSHIHIRO  
OTANI AKIRA**(54) SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a separator for a nonaqueous electrolyte battery, which has improved safeness of suppressing an internal short circuit and exothermic reaction due to deposited lithium, activating its shutdown function at lower temperature and holding its shape unchanged at higher temperature.

**SOLUTION:** This separator for use in a nonaqueous electrolyte battery comprises a porous film that has a laminate structure containing, by at least one each, a layer (a) containing two types of incompatible resins such as polyethylene and polypropylene at a weight ratio from (20:80) to (80:20), a layer (b) containing as the principal component a resin of a melting point of 140° C or lower such as polyethylene, and a layer (c) containing as the principal component a material of a melting point of 160° C or higher such as polypropylene, at least either of the outermost layers of which lamination is the layer (b).

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A separator for nonaqueous electrolyte batteries which consists of a porosity film which laminated three or more layers from which construction material or a presentation differs.

[Claim 2]A separator for nonaqueous electrolyte batteries which has a laminated structure which contains the following (a) layer, the (b) layer, and at least one layer of (c) layers at a time and with which at least one side of the outermost layer consists of a porosity film which is the (b) layer.

(a) A layer to which the layer (c) melting point to which the layer (b) melting point which contains two kinds of immiscible resin by a weight ratio of 20:80-80:20 uses resin 140 \*\* or less as the main ingredients uses not less than 160 \*\* material as the main ingredients [Claim 3]The separator for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 2 with which the aforementioned (a) layer consists of a polymer alloy of polyethylene and polypropylene.

[Claim 4]The separator for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 2 or 3 whose resin 140 \*\* or less said melting point is polyethylene and whose not less than 160 \*\* material said melting point is polypropylene.

[Claim 5]The separator for nonaqueous electrolyte batteries according to claim 3 or 4 which has the structure which laminated the aforementioned (b) layer and the aforementioned (c) layer via the aforementioned (a) layer.

[Claim 6]A separator for nonaqueous electrolyte batteries which has a laminated structure which contains the following (d) layer, the (e) layer, and at least one layer of (f) layers at a time and with which at least one side of the outermost layer consists of a porosity film which is the (e) layer.

(d) Metal lithium which fused and deposited below 140 \*\* at the time of the layer (e) overheating which has a function which prevents a short circuit of right and a negative electrode by metal lithium which deposited on a negative electrode at the time of charge is covered, And a layer which has the function to hold shape of a separator under temperature of not less than 140 \*\* of layers (f) which have a function which bars advance of a cell reaction

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the separator for nonaqueous electrolyte batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art]These days, the lithium cell attracts attention from the little of high energy density, higher electromotive force, and self-discharge as a cell corresponding to the cordless making of an electric appliance, etc. In order that lithium as a negative-electrode component may have high reactivity and this lithium cell may use the electrolysis solution of a non-drainage system, When abnormal current flows by an external short circuit, the erroneous connection of right and a negative electrode, failure of a battery charger, malfunction, etc., battery temperature rises remarkably by generation of heat by resistance of an electrolysis solution, and there is a possibility of giving a thermal damage to the device incorporating this cell, etc. So, by increasing electrical resistance at the time of the abnormal rise of temperature, a cell reaction is intercepted in the separator for lithium cells, and it is urged to have the shutdown characteristic (henceforth "SD characteristic") of preventing \*\*\*\* of temperature. It is necessary to reveal SD characteristic at low temperature enough from the melting point of lithium and in respect of reservation of safety, and maintaining the electrical resistance which the separator held the shape also at the elevated temperature further, and increased with SD characteristic is called for.

[0003]As such a separator, a polypropylene (henceforth "PP") layer, and polyethylene. (It is hereafter called "PE".) The porosity film (JP,4-206257,A, JP,5-331306,A) which consists of a laminated porous film (JP,6-20671,A, JP,8-222197,A) of a layer and a mixture of PP and PE is proposed. Each of these will be fused if PE reaches the melting point, and SD characteristic is revealed because the melt blockades the hole of a porosity film. At this time, PP whose melting point is higher than PE does not fuse, but functions as a base material which holds the shape of a separator also at an elevated temperature further.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the lithium secondary battery using metal lithium as a negative electrode, lithium deposits on a negative electrode in the case of charge. Originally in the lithium ion secondary battery using carbon and black lead which carry out occlusion of the lithium ion to a negative electrode, the metal lithium which does not deposit deposits on a negative electrode at the time of boost charge or overcharge. Metal lithium on these negative electrodes grows as it will invade in the hole of a separator and charge will progress, if a precipitation amount increases, it arrives at a positive electrode surface finally, and results in what is called a dendrite short circuit. Since the planar pressure which starts two electrodes by the increase in the volume of right and the negative electrode in the case of charge increases in the case of a wound type cell, invasion of deposit lithium into a separator accelerates and a dendrite short circuit comes to take place still more easily with advance of

charge. Since the portion which the dendrite short circuit generated has electrical resistance very smaller than other portions, current concentrates on this portion, generation of heat by Joule heat becomes large, and battery temperature rises. Since the portion which carried out the dendrite short circuit has flowed with deposit lithium even if the electrical resistance of a separator increases with SD characteristic at this time, the rise of battery temperature cannot be controlled only in SD characteristic.

[0005]The metal lithium which deposited in the shape of a dendrite by a surcharge or boost charge causes an electrolysis solution and an exoergic reaction. This reaction hardly occurs at ordinary temperature. However, although it changes with the conditions of charge, the presentation of an electrolysis solution, materials of right and a negative electrode, etc., a reaction is usually rapidly started at 120-150 \*\*, and there is a possibility of causing the further rise in heat.

[0006]If this PE layer is installed in the negative-electrode side, PE fuses the laminated porous film in which the PE layer indicated to JP,6-20671,A among the conventional separators mentioned above exists in the outermost layer, it covers deposit lithium, and can expect to inhibit an exoergic reaction with an electrolysis solution, but. It does not have the function to prevent the internal short circuit according [ such a separator ] to deposit lithium. Although the reaction of deposit lithium and an electrolysis solution can be inhibited in the porosity film of the mixture of PP and PE indicated to JP,5-331306,A depending on the content of PE, Prevention of an internal short circuit cannot be expected in the PE content, and the reaction of deposit lithium and an electrolysis solution cannot be inhibited in PE content which can expect the prevention from an internal short circuit conversely.

[0007]As mentioned above, it was not able to be said that the conventional separator was fully provided with the function called for when fully securing safety.

[0008]An object of this invention is to provide the separator for nonaqueous electrolyte batteries which can secure high safety.

[0009]

[Means for Solving the Problem]To achieve the above objects, composition of a separator for nonaqueous electrolyte batteries of this invention consists of a porosity film which laminated three or more layers from which construction material or a presentation differs.

[0010]To achieve the above objects, another composition of a separator for nonaqueous electrolyte batteries of this invention has a laminated structure which contains the following (a) layer, the (b) layer, and at least one layer of (c) layers at a time, and at least one side of the outermost layer consists of a porosity film which is the (b) layer.

[0011](a) A layer to which the layer (c) melting point to which the layer (b) melting point which contains two kinds of immiscible resin by a weight ratio of 20:80-80:20 uses resin 140 \*\* or less as the main ingredients uses not less than 160 \*\* material as the main ingredients [0012]An internal short circuit by metal lithium which deposited by (1) surcharge or boost charge by having had such composition is prevented, (2) A separator for nonaqueous electrolyte batteries with high safety which has three functions to inhibit a reaction of deposit lithium and an electrolysis solution, to reveal SD characteristic and to carry out shape maintenance to an elevated temperature at (3) low temperature can be provided.

[0013]To achieve the above objects, another composition of a separator for nonaqueous electrolyte batteries of this invention has a laminated structure which contains the following (d) layer, the (e) layer, and at least one layer of (f) layers at a time, and at least one side of the outermost layer consists of a porosity film which is the (e) layer.

[0014](d) Metal lithium which fused and deposited below 140 \*\* at the time of the layer (e) overheating which has a function which prevents a short circuit of right and a negative electrode by metal lithium which deposited on a negative electrode at the time of charge is covered, And a layer which has the function to hold shape of a separator under temperature of not less than 140 \*\* of layers (f) which have a function which bars advance of a cell reaction

[0015]Even if it has such composition, the same effect as aforementioned (1) - (3) can be acquired.

[0016]As for the (a) layer, in said separator for nonaqueous electrolyte batteries, consisting of a polymer alloy of polyethylene and polypropylene is preferred. By having had such composition, an internal short circuit by depositing metal lithium can be controlled certainly.

[0017]In said separator for nonaqueous electrolyte batteries, it is preferred that resin 140 \*\* or less is [ said melting point ] polyethylene, and said melting point is [ not less than 160 \*\* material ] polypropylene. By having had such composition, the above (2) and a function of (3) can be certainly revealed at a suitable temperature.

[0018]In said separator for nonaqueous electrolyte batteries, it is preferred to have the structure which the (b) layer and the (c) layer laminated via the (a) layer. By having had such composition, the adhesion of each class becomes good and it can be considered as a separator with high peel strength between layers.

[0019]

[Embodiment of the Invention]The separator for cells of this invention gives two or more functions by laminating the layer from which construction material or a presentation differs. The separator for cells containing three layers, (a) which has hereafter a function in which each differs, as a concrete example of the composition, (b), and the (c) layer, is explained.

[0020](a) A layer is a layer which bears the function which mainly controls invasion into the separator hole of the metal lithium ion which deposited, and prevents an internal short circuit. This function can be obtained by considering it as the layer containing two or more kinds of immiscible resin. (a) Especially as a layer, the polymer alloy of PE and PP is used suitably. If the porosity film which consists of a polymer alloy of PE and PP is used, compared with the case where PE and the independent porosity film of PP are used, an internal short circuit will become very difficult to happen. Although this cause is not clear, it is thought that it is what is depended on the sea island structure of PE and PP. In order to make the effect which controls an internal short circuit fully reveal, when the (a) layer comprises PP and PE, content of PE of this layer expressed with a following formula (1) is preferably made into 45% - 55% still more preferably 40% - 60% 20% - 80%.

[0021]

$$\text{PE content (\%)} = \{ \text{PE weight} / (\text{PE weight} + \text{PP weight}) \} \times 100 \quad (1)$$

[0022](b) A layer bears the function which reduces the touch area of metal lithium and an electrolysis solution, and inhibits a reaction by mainly covering the metal lithium which deposited by a surcharge or boost charge. Therefore, both both [ one side or ] of the outermost layer are constituted by the (b) layer. As for this layer, it is preferred to also bear the role which makes SD function reveal below 140 \*\*. The melting point should just use resin 140 \*\* or less for this layer as the main ingredients, and PE, the mixture of PE and PP, etc. are used suitably. It is required to be the mixture ratio that the fused resin can fully flow, when using a mixture, and in the case of the mixture of PP and PE, the content of PE changes also with the melt viscosity, but it may not less than 60% of usually be not less than 90% still more preferably not less than 70% preferably. The content of PE at this time is computed by the formula (1) like the (a) layer.

[0023](c) A layer is a layer which bears the function in which even a not less than 140 \*\* elevated temperature holds the shape as a separator, and this function is obtained because the melting point uses not less than 160 \*\* material as the main ingredients. As a material of this layer, although synthetic resins, such as PP, polytetrafluoroethylene, and polyimide, glass fiber, etc. can be used, PP is preferred. If the porosity of other layers is not spoiled about the (c) layer, it is not necessary to be necessarily a porosity film, and textile fabrics, a nonwoven fabric, or the film that vacated many holes by punching may be sufficient.

[0024]By laminating so that three layers which have the above-mentioned respectively different function may be included further every at least, the separator having all of these three

functions is obtained. If the (b) layer is at least in one side of the outermost layer when laminating these layers, in particular the turn and the number to laminate will not be restricted. However, when it is made for the (b) layer and the (c) layer to laminate via the (a) layer, the adhesion of each class is well preferred.

[0025]About the manufacturing method of the separator of this invention, the example is explained below.

[0026]First, the melting co-extrusion of said material is carried out so that it may become a predetermined layer system, and this is formed into extension porosity. It is preferred to perform annealing which carries out predetermined time (usually several second – several hours) heating of the film in a temperature requirement (120 \*\* – 170 \*\*) in advance of this extension, and the void content of the porosity film pass extension by this becomes high.

[0027]Extension can be performed with the extension method of common use, such as roll extension and tenter extension. As for extension, it is preferred to carry out uniaxial stretching to the direction of extrusion and the uniform direction of a film. A void content is high, and in order that an aperture may consider it as a small uniform porosity film, after carrying out cold drawing, it is preferred to carry out elevated-temperature extension under heating subsequently.

[0028]–20 \*\* – 50 \*\* of cold drawing is usually preferably performed at the temperature 0 \*\* – about 30 \*\* near a room temperature. An extension rate is usually 20 to 100% preferably 5 to 150%, and a stretching speed is usually a part for 100 to 1000%/ . An extension rate is the value computed with the following formula (2).

[0029]

$$\text{Extension rate (\%)} = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100 \quad (2)$$

Here, the size in front of cold drawing and  $L_1$  of  $L_0$  are the sizes after cold drawing.

[0030]Subsequently, the elevated-temperature extension to perform carries out uniaxial stretching of the film in the same direction as said extension direction at the temperature of 90–130 \*\*, with an extension state maintained. An extension rate is usually 20 to 300% preferably 10 to 500%, and a stretching speed is usually a part for 10 to 400%/ . An extension rate is the value computed with the following formula (3).

[0031]

$$\text{Extension rate (\%)} = (L_2 - L_1) / L_0 \times 100 \quad (3)$$

Here,  $L_0$  and  $L_1$  are the same as that of the above, and  $L_2$  is a size after elevated-temperature extension.

[0032]It is preferred after stretching treatment to maintain a separator at turgescence or a relaxation state, and to heat in a temperature requirement comparable as said elevated-temperature extension because of immobilization of prevention of a dimensional change and porous structure. This cooking time is usually 2 seconds – 10 minutes.

[0033]Thus, by using the laminated porous film obtained as a separator, a nonaqueous electrolyte battery with very high safety is obtained. Hereafter, an example of the composition of this cell is explained.

[0034]First, carry out lamination winding via a separator and let a band-like anode and negative electrode be an electrode body. It laminates so that the melt of the aforementioned (b) layer can cover a negative electrode surface at the time of a battery temperature rise at this time, and the (b) layer may become the negative-electrode side. A cell is obtained by storing this electrode body to a battery can with an electrolysis solution, in addition allotting a required member suitably.

[0035]As positive active material of this cell, sulfides, such as metallic oxides, such as the graphite fluoride shown by  $(CF)_n$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $V_2O_5$ ,  $CuO$ , and  $Ag_2CrO_4$ ,  $TiS$ , and  $CuS$ , etc. are used. Especially high tension and high energy density are obtained, and since it

excels in a cycle characteristic,  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  are used suitably. The carbon material which, on the other hand, has occlusion or the capability to adsorb for lithium ions, such as metal lithium, a lithium alloy, carbon, and graphite, as negative electrode active material, Or conductive polymers etc. which doped the lithium ion, such as polyacetylene and polypyrrole, are used, and a carbon material is suitably used from the point that the energy density per unit volume is large. Let right [ these ] and negative electrode active material be a band-like anode and a negative electrode by fabricating charge collectors, such as stainless steel net producing, as a core material respectively.

[0036]As an electrolysis solution, ethylene carbonate, propylene carbonate, The organic electrolysis liquid which acetonitrile, gamma-butyrolactone, 1,2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, etc. were independent, or dissolved  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , etc. in two or more kinds of mixed solvents as an electrolyte can be used.

[0037]As for the aforementioned (d) layer, it is preferred to suppose that it is the same as that of the (a) layer mentioned above, as for the aforementioned (e) layer, it is preferred to suppose that it is the same as that of the (b) layer mentioned above, and, as for the aforementioned (f) layer, it is preferred to suppose that it is the same as that of the (c) layer mentioned above.

[0038]

[Example]The layer (weight ratio 1:9) (example 2) which consists of a mixture of the layer which consists of a mixture (weight ratio 5:5) of PP and PE, the layer (example 1) which consists of PE, or PP and PE, The porosity film of the three-tiered structure which laminated these layers in the turn shown in Table 1 was produced using the layer which consists of PP(s), and two kinds of separators were obtained.

[0039]The layer to which the layer which consists of a mixture of a layer, or PP and PE in which the layer which consists of a mixture of PP and PE turns into the (a) layer or the (d) layer from PE turns into the (b) layer or the (e) layer from PP is respectively equivalent to the (c) layer or the (f) layer.

[0040]First, the heat-resistant temperature of these separators was measured in the following procedures. After having fixed two sides so that the extension lay length of a porosity film might become fixed, and heating this for 15 minutes with prescribed temperature, it cooled to the room temperature and was considered as the sample. The sample which changed various cooking temperature was prepared and the electrical resistance was measured at the room temperature. And relation between cooking temperature and electrical resistance was graph-ized, the temperature which falls again from the state where electrical resistance once increased with SD characteristic was searched for, and the temperature was made into the heat-resistant temperature of a separator.

[0041]Measurement of electrical resistance was measured according to JIS C 2313. It dissolved and the anhydrous lithium perchlorate which is an electrolyte was used for the liquid which mixed propylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane the said capacity every as an electrolysis solution so that it might become the concentration of 1M. And 1 kHz of alternating current resistance was measured with the ohm-meter, and the electric resistance value  $R$  of the porosity film ( $\text{ohm-cm}^2$ ) was computed with the following formula (4). The electric resistance value ( $\omega$ ) and  $S$  in which  $R_0$  measured the resistance ( $\omega$ ) of an electrolysis solution and  $R_1$  where a porosity film is immersed into an electrolysis solution are a cross-section area ( $\text{cm}^2$ ) of a porosity film.

[0042]

$$R=(R_1-R_0) \times S \quad (4)$$

[0043]Next, cobalt acid lithium as positive active material, the carbon powder end as a conducting material, And after having added the polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binding material to the n-methyl-2-pyrrolidone (NMP), preparing the slurry and applying this slurry on

25-micrometer-thick aluminum foil, it dried at 100 \*\*, NMP was removed, it was stuck by pressure in the roll press, and the anode was produced. After having added to black lead as negative electrode active material, having added PVdF to NMP as a binding material, preparing the slurry and applying this slurry on 25-micrometer-thick copper foil, it dried at 100 \*\*, NMP was removed, it was stuck by pressure in the roll press, and the negative electrode was produced.

[0044]The cell was assembled using right [ these ] and negative electrodes, and the separator produced like the point. At this time, the separator has been arranged so that the 1st layer of Table 1 may become the anode side. Lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ) was dissolved in the mixed solvent (volume ratio 1:1) of ethylene carbonate and diethyl carbonate so that concentration might be set to 1M, and what was prepared was used for the electrolysis solution. Reserve charge and discharge were performed for this cell 5 times with the current density of  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  under 25 \*\* atmosphere. Charge and discharge were suspended when it was set to 2.8V at the time of 4.1V and discharge at the time of charge. The interval from discharge starting and a discharge end to [ from a charge end ] charge starting was made into 1 hour. After the 5th discharge was completed, the short-circuit test and the pyrogenicity test were done.

[0045](A) The cell of the discharge state after short-circuit test reserve charge and discharge was charged for 60 minutes with the current density of  $6 \text{ mA/cm}^2$ , and voltage was observed. When there was a portion to which the change of potential falls by not less than 200 mV in 5 certain minutes, it was presupposed those with a short circuit, and except it that he has no short circuit.

[0046](B) With the current density of  $3 \text{ mA/cm}^2$ , the cell of the discharge state after pyrogenicity test reserve charge and discharge was charged until the voltage of the cell was set to 4.1V, and it charged, adjusting current so that the voltage of 4.1V may be maintained continuously. This charge was performed for 150 minutes. Then, it charged for 20 minutes with the current density of  $6 \text{ mA/cm}^2$ . After allowing this cell to stand at a room temperature for 24 hours, it put in 80 \*\* humidistat, the temperature of the cell was measured, and the maximum temperature was measured as exothermic temperature. The above result is shown in Table 1.

[0047]The layer which consists of PE, PP, or its mixture was laminated as shown in Table 1, and five kinds of separators (comparative examples 1-5) were produced. The same heat test as an example, the short-circuit test, and the pyrogenicity test were done using these separators. A result is shown in Table 1 with the result of an example.

[0048]

[Table 1]



	第1層	第2層	第3層	短絡	発熱温度 (℃)	耐熱温度 (℃)
実施例 1	PP	PP/PE (5/5)	PE	なし	90	170
実施例 2	PP	PP/PE (5/5)	PP/PE (1/9)	なし	93	170
比較例 1	PP	PE	PP	あり	140	170
比較例 2	PE	PP	PE	あり	92	170
比較例 3	PP/PE (1/9)	PP	PP/PE (1/9)	あり	95	170
比較例 4	PP/PE (5/5)	PP	PP/PE (5/5)	なし	128	170
比較例 5	PE	なし	なし	あり	90	145

PP : ポリプロピレン      PE : ポリエチレン

なお、( ) 内の数字は混合重量比を表す。

[0049] From Table 1, the separator of Examples 1 and 2 is not short-circuited by (1) boost charge, either, (2) Although it had all three functions to control generation of heat of a cell and to maintain the shape as a film to (3) elevated temperatures, there was nothing that has all these three functions with the separator of the comparative examples 1-5.

[0050]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the separator for nonaqueous electrolyte batteries which has safety high also at the time of overcharge and boost charge can be provided.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-7935

(43)公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

L

P

B 3 2 B 5/32

B 3 2 B 5/32

C 0 8 J 9/00

C E S

C 0 8 J 9/00

C E S A

C 0 8 L 23/02

C 0 8 L 23/02

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-156390

(22)出願日

平成9年(1997) 6月13日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 植谷 慶裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 大谷 彰

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水電解液電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】 析出リチウムによる内部短絡および発熱反応の抑制、低温でのシャットダウン機能ならびに高温での形状保持が可能な安全性の高い非水電解液電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 下記(a)層、(b)層および(c)層を少なくとも1層ずつ含む積層構造を有し、最外層の少なくとも一方が(b)層である多孔質フィルムをセパレータとした。

(a) ポリエチレンとポリプロピレンなどのような非相溶な2種類の樹脂を20:80~80:20の重量比で含む層

(b) ポリエチレンなどの融点が140℃以下の樹脂を主成分とする層

(c) ポリプロピレンなどの融点が160℃以上の材料を主成分とする層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 材質または組成の異なる3以上の層を積層した多孔質フィルムからなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項2】 下記(a)層、(b)層および(c)層を少なくとも1層ずつ含む積層構造を有し、最外層の少なくとも一方が(b)層である多孔質フィルムからなる非水電解液電池用セパレータ。

(a) 非相溶な2種類の樹脂を20:80~80:20の重量比で含む層

(b) 融点が140℃以下の樹脂を主成分とする層

(c) 融点が160℃以上の材料を主成分とする層

【請求項3】 前記(a)層が、ポリエチレンとポリプロピレンとのポリマーアロイからなる請求項2に記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項4】 前記融点が140℃以下の樹脂がポリエチレンであり、前記融点が160℃以上の材料がポリプロピレンである請求項2または3に記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項5】 前記(a)層を介して前記(b)層と前記(c)層とを積層した構造を有する請求項3または4に記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項6】 下記(d)層、(e)層および(f)層を少なくとも1層ずつ含む積層構造を有し、最外層の少なくとも一方が(e)層である多孔質フィルムからなる非水電解液電池用セパレータ。

(d) 充電時に負極上に析出した金属リチウムによる正・負極の短絡を防ぐ機能を有する層

(e) 過熱時に140℃以下で溶融して析出した金属リチウムを覆い、且つ、電池反応の進行を妨げる機能を有する層

(f) 140℃以上の温度下でセパレータの形状を保持する機能を有する層

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液電池用セパレータに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近來、電気機器のコードレス化などに対応する電池として、高エネルギー密度、高起電力、自己放電の少なさから、リチウム電池が注目を集めている。このリチウム電池は負極構成材料としてのリチウムが高い反応性を有し、非水系の電解液を用いるため、外部短絡や正・負極の誤接続、充電器の故障、誤作動などにより異常電流が流れた場合、電解液の抵抗による発熱によって電池温度が著しく上昇し、この電池を組み込んだ装置などに熱的なダメージを与えるおそれがある。そこでリチウム電池用セパレータには、温度の異常上昇時に電気抵抗を増大させることにより電池反応を遮断し、温度の過昇を防止するシャットダウン特性（以下、「SD特

性」という。）を有することが求められる。また、安全性の確保という点で、SD特性はリチウムの融点より十分低温で発現する必要があり、かつ、セパレータはさらに高温でもその形状を保持してSD特性により増大した電気抵抗を維持することが求められる。

【0003】このようなセパレータとして、ポリプロピレン（以下、「PP」という。）層とポリエチレン（以下、「PE」という。）層の積層多孔質フィルム（特開平6-20671号公報、特開平8-222197号公報）や、PPとPEの混合物からなる多孔質フィルム

（特開平4-206257号公報、特開平5-331306号公報）が提案されている。これらはいずれも、PEがその融点に達すると溶融し、その溶融物が多孔質フィルムの孔を閉塞することでSD特性を発現する。このとき、PEよりも融点の高いPPは溶融せず、さらに高温でもセパレータの形状を保持する支持体として機能する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】金属リチウムを負極として用いるリチウム2次電池では、充電の際、負極上にリチウムが析出する。また、負極にリチウムイオンを吸蔵するカーボンや黒鉛を用いるリチウムイオン2次電池では、急速充電や過充電時に本来は析出しない金属リチウムが負極上に析出する。これらの負極上の金属リチウムは析出量が増えるとセパレータの孔内に侵入し、充電が進むにつれて成長し、遂には正極表面に到達し、いわゆるデンドライトショートに至る。また捲回型電池の場合、充電の際の正・負極の体積の増加により両電極にかかる面圧が増大するため、セパレータ内への析出リチウムの侵入が加速し、デンドライトショートは充電の進行に伴いさらに容易に起こるようになる。デンドライトショートが発生した部分は他の部分よりも電気抵抗が極めて小さいため、この部分に電流が集中し、ジュール熱による発熱が大きくなり、電池温度が上昇する。このときSD特性によりセパレータの電気抵抗が増大しても、デンドライトショートした部分は析出リチウムにより導通しているので、SD特性のみでは電池温度の上昇を抑制することができない。

【0005】また、過充電や急速充電によりデンドライト状に析出した金属リチウムは電解液と発熱反応を起こす。この反応は常温ではほとんど起こらない。しかし、充電の条件や電解液の組成、正・負極の材料などによっても異なるが、通常120~150℃で急激に反応を開始し、さらなる温度上昇を招くおそれがある。

【0006】前述した従来のセパレータのうち、特開平6-20671号公報に記載されたPE層が最外層に存在する積層多孔質フィルムは、このPE層を負極側に設置すれば、PEが溶融して析出リチウムを覆い、電解液との発熱反応を抑制することが期待できるが、このようなセパレータは析出リチウムによる内部短絡を防止する

機能は有していない。また、特開平5-331306号公報に記載されたPPとPEの混合物の多孔質フィルムでは、PEの含有率によっては析出しチウムと電解液との反応を抑制できるが、そのPE含有率では内部短絡の防止が期待できず、逆に内部短絡防止が期待できるPE含有率では析出しチウムと電解液との反応を抑制することができない。

【0007】以上のように、従来のセパレータは、安全性を十分に確保するうえで求められる機能を十分に備えているとは言えなかった。

【0008】本発明は、高い安全性を確保できる非水電解液電池用セパレータを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の非水電解液電池用セパレータの構成は、材質または組成の異なる3以上の層を積層した多孔質フィルムからなることを特徴とする。

【0010】上記目的を達成するために、本発明の非水電解液電池用セパレータの別の構成は、下記(a)層、

(b)層および(c)層を少なくとも1層ずつ含む積層構造を有し、最外層の少なくとも一方が(b)層である多孔質フィルムからなることを特徴とする。

【0011】(a)非相溶な2種類の樹脂を20:80~80:20の重量比で含む層

(b)融点が140℃以下の樹脂を主成分とする層

(c)融点が160℃以上の材料を主成分とする層

【0012】このような構成にしたことにより、(1)過充電や急速充電によって析出した金属リチウムによる内部短絡を防止し、(2)析出しチウムと電解液との反応を抑制し、(3)低温でSD特性を発現し、高温まで形状保持する、という3つの機能を兼ね備えた安全性の高い非水電解液電池用セパレータを提供することができる。

【0013】上記目的を達成するために、本発明の非水電解液電池用セパレータの別の構成は、下記(d)層、

(e)層および(f)層を少なくとも1層ずつ含む積層構造を有し、最外層の少なくとも一方が(e)層である多孔質フィルムからなることを特徴とする。

【0014】(d)充電時に負極上に析出した金属リチウムによる正・負極の短絡を防ぐ機能を有する層

(e)過熱時に140℃以下で熔融して析出した金属リチウムを覆い、且つ、電池反応の進行を妨げる機能を有する層

【0022】(b)層は、主として、過充電や急速充電により析出した金属リチウムを覆うことにより、金属リチウムと電解液との接触面積を低減して反応を抑制する機能を担う。そのために、セパレータの最外層の一方または両方が(b)層により構成される。また、この層は、140℃以下でSD機能を発現させる役割も担うこ

(f)140℃以上の温度下でセパレータの形状を保持する機能を有する層

【0015】このような構成にしても、前記(1)~(3)と同様の効果を得ることができる。

【0016】前記非水電解液電池用セパレータにおいては、(a)層は、ポリエチレンとポリプロピレンとのポリマーアロイからなることが好ましい。このような構成にしたことにより、析出した金属リチウムによる内部短絡を確実に抑制することができる。

【0017】また、前記非水電解液電池用セパレータにおいては、前記融点が140℃以下の樹脂がポリエチレンであり、前記融点が160℃以上の材料がポリプロピレンであることが好ましい。このような構成にしたことにより、前記(2)および(3)の機能を好適な温度で、確実に発現することができる。

【0018】また、前記非水電解液電池用セパレータにおいては、(a)層を介して(b)層と(c)層が積層した構造を有することが好ましい。このような構成にしたことにより、各層の密着性がよくなり、層間の剥離強度の高いセパレータとすることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の電池用セパレータは、材質または組成の異なる層を積層することにより複数の機能を付与したものである。以下、その構成の具体的な一例として、各々が異なる機能を有する(a)、(b)および(c)層の3層を含む電池用セパレータについて説明する。

【0020】(a)層は、主として、析出した金属リチウムイオンのセパレータ孔内への侵入を抑制し、内部短絡を防ぐ機能を担う層である。この機能は、非相溶な2種類以上の樹脂を含む層とすることで得ることができる。(a)層としては、特にPEとPPとのポリマーアロイが好適に用いられる。PEとPPとのポリマーアロイからなる多孔質フィルムを用いると、PEやPPの単独の多孔質フィルムを用いた場合に比べ、内部短絡が極めて起こりにくくなる。この原因は明らかではないが、PEとPPの海島構造によるものであると考えられる。内部短絡を抑制する効果を十分に発現させるため、

(a)層がPPとPEとから構成されている場合、下記式(1)で表されるこの層のPEの含有率は20%~80%、好ましくは40%~60%、さらに好ましくは45%~55%とする。

【0021】

$$PE \text{ 含有率 } (\%) = \{ PE \text{ 重量} / (PE \text{ 重量} + PP \text{ 重量}) \} \times 100 \quad (1)$$

とが好ましい。この層には融点が140℃以下の樹脂を主成分として用いればよく、PEや、PEとPPとの混合物などが好適に用いられる。混合物を用いる場合は、熔融した樹脂が十分に流動できるような混合比であることが必要であり、PPとPEの混合物の場合、PEの含有率は、その熔融粘度によっても異なるが、通常60%

以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上とする。なお、このときのPEの含有率は、(a)層と同様に式(1)により算出される。

【0023】(c)層は、140℃以上の高温でもセパレータとしての形状を保持するという機能を担う層であり、この機能は、融点が160℃以上の材料を主成分とすることで得られる。この層の材料としては、PP、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミドなどの合成樹脂、ガラス繊維などを用いることができるが、PPが好ましい。なお、(c)層については、他の層の多孔性を損なわなければ必ずしも多孔質フィルムである必要はなく、織布や不織布、または穿孔により多数の孔を空けたフィルムなどでもよい。

【0024】上記の各々異なる機能を有する3層を少なくとも一層ずつ含むように積層することにより、これらの3つの機能をすべて併せ持つセパレータが得られる。これらの層を積層する際、(b)層が最外層の少なくとも一方にあれば、積層する順番、数は特に制限されない。ただし、(a)層を介して(b)層と(c)層とが積層するようにすると、各層の密着性がよく好ましい。

【0025】本発明のセパレータの製造方法について、

$$\text{延伸率}(\%) = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100 \quad (2)$$

ここで、 $L_0$ は低温延伸前の寸法、 $L_1$ は低温延伸後の寸法である。

【0030】次いで行う高温延伸は、延伸状態を保ったまま、フィルムを90～130℃の温度で前記延伸方向と同一の方向に一軸延伸する。延伸率は通常、10～5

$$\text{延伸率}(\%) = (L_2 - L_1) / L_1 \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $L_0$ および $L_1$ は上記と同様であり、 $L_2$ は高温延伸後の寸法である。

【0032】延伸処理後、寸法変化の防止と多孔構造の固定のため、セパレータを緊張状態あるいは緩和状態に保ち、前記高温延伸と同程度の温度範囲で加熱することが好ましい。この加熱時間は通常2秒～10分である。

【0033】このようにして得られる積層多孔質フィルムをセパレータとして用いることにより、極めて安全性の高い非水電解液電池が得られる。以下、この電池の構成の一例について説明する。

【0034】まず、帯状の正極と負極とをセパレータを介して積層捲回し電極体とする。このとき電池温度上昇時に前記(b)層の溶融物が負極表面を被覆できるように、(b)層が負極側となるように積層する。この電極体を電解液と共に電池缶に収納し、その他必要な部材を適宜配することにより電池を得る。

【0035】この電池の正極活物質としては、(CF)<sub>3</sub>で示されるフッ化黒鉛、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CuO、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>などの金属酸化物、TiS<sub>2</sub>、CuSなどの硫化物などが用いられる。特に高電圧、高エネルギー密度が得られ、サイクル特性に優れることからLiCoO<sub>2</sub>、Li

その一例を以下に説明する。

【0026】まず、所定の層構造となるように前記材料を溶融共押しし、これを延伸多孔化する。この延伸に先立ち、フィルムを120℃～170℃の温度範囲で所定時間(通常、数秒～数時間)加熱するアニーリングを施すことが好ましく、これにより延伸を経て得られる多孔質フィルムの空孔率が高くなる。

【0027】延伸は、ロール延伸やテンター延伸などの慣用の延伸方法により行うことができる。延伸はフィルムの押出方向と同一方向に一軸延伸するのが好ましい。また、空孔率が高く、孔径が小さく均一な多孔質フィルムとするため、低温延伸した後、ついで加熱下で高温延伸することが好ましい。

【0028】低温延伸は通常、-20℃～50℃、好ましくは0℃～30℃程度の室温付近の温度で行う。延伸率は通常、5～150%、好ましくは20～100%であり、延伸速度は通常、100～1000%/分である。なお、延伸率は、下記式(2)により算出した値である。

【0029】

00%、好ましくは20～300%であり、延伸速度は通常、10～400%/分である。なお、延伸率は下記式(3)により算出した値である。

【0031】

NiO<sub>2</sub>が好適に用いられる。一方、負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、カーボンやグラファイトなどのリチウムイオンを吸蔵または吸着する能力を有する炭素材料、あるいはリチウムイオンをドーピングしたポリアセチレンやポリピロールなどの導電性高分子などが用いられ、単位体積当たりのエネルギー密度が大きい点から、炭素材料が好適に用いられる。これら正・負極活物質を各々ステンレス鋼製網などの集電体を芯材として成形することで帯状の正極および負極とする。

【0036】また、電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどの単独または2種類以上の混合溶媒に、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>などを電解質として溶解した有機電解液が使用できる。

【0037】なお、前記(d)層は前述した(a)層と同様とすることが好ましく、前記(e)層は前述した(b)層と同様とすることが好ましく、前記(f)層は前述した(c)層と同様とすることが好ましい。

【0038】

【実施例】PPとPEの混合物(重量比5:5)からなる層、PEからなる層(実施例1)またはPPとPEの

混合物からなる層（重量比1：9）（実施例2）、PPからなる層を用い、これらの層を表1に示す順番で積層した3層構造の多孔質フィルムを作製し、2種類のセパレータを得た。

【0039】なお、PPとPEの混合物からなる層は（a）層または（d）層に、PEからなる層またはPPとPEの混合物からなる層は（b）層または（e）層に、PPからなる層は（c）層または（f）層に各々対応する。

【0040】まず、これらのセパレータの耐熱温度の測定を以下の手順で行った。多孔質フィルムの延伸方向の長さが一定になるように2辺を固定し、これを所定温度で15分間加熱した後、室温まで冷却してサンプルとした。加熱温度を種々変えたサンプルを用意し、室温にてその電気抵抗を測定した。そして、加熱温度と電気抵抗

$$R = (R_i - R_0) \times S$$

【0043】次に、正極活性物質としてのコバルト酸リチウム、導電材としての炭素粉末、および結着材としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）をn-メチル-2-ピロリドン（NMP）に加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ25μmのアルミ箔上に塗布した後、100℃で乾燥してNMPを除去し、ロールプレスにて圧着し、正極を作製した。負極活性物質として黒鉛、結着材としてPVdFをNMPに加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ25μmの銅箔上に塗布した後、100℃で乾燥してNMPを除去し、ロールプレスにて圧着し、負極を作製した。

【0044】これらの正・負極と、先と同様に作製したセパレータを用いて電池を組み立てた。このとき、表1の第1層が正極側となるようにセパレータを配置した。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（体積比1：1）に六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を濃度が1Mとなるように溶解し、調製したものを用いた。この電池を25℃の雰囲気下で、0.3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で5回予備充電を行った。充電時には4.1V、放電時には2.8Vになった時点で充電、放電を停止した。充電終了から放電開始、および放電終了から充電開始までの間隔は1時間とした。5回目の放電が終了した後、短絡試験および発

熱試験を行った。の関係グラフ化して、SD特性により一旦電気抵抗が増加した状態から再度低下する温度を求め、その温度をセパレータの耐熱温度とした。

【0041】電気抵抗の測定は、JIS C 2313に準じて測定した。電解液としてはプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンを同容量ずつ混合した液に、電解質である無水過塩素酸リチウムを1Mの濃度になるように溶解して用いた。そして、抵抗計にて1kHzの交流抵抗を測定し、下記式（4）により多孔質フィルムの電気抵抗値R（Ω・cm<sup>2</sup>）を算出した。なお、R<sub>0</sub>は電解液の抵抗値（Ω）、R<sub>i</sub>は電解液中に多孔質フィルムを浸漬した状態で測定した電気抵抗値（Ω）、Sは多孔質フィルムの断面積（cm<sup>2</sup>）である。

$$\text{【0042】} \quad (4)$$

熱試験を行った。

【0045】（A）短絡試験

予備充電後の放電状態の電池を6mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で60分間充電し、電圧を観察した。電圧の変化が、ある5分間で200mV以上低下する部分があれば短絡あり、それ以外は短絡無しとした。

【0046】（B）発熱試験

予備充電後の放電状態の電池を3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、電池の電圧が4.1Vになるまで充電し、続けて4.1Vの電圧を維持するように電流を調整しながら充電した。この充電を150分間行った。この後、6mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で20分間充電した。この電池を24時間室温で放置した後、80℃の恒温器に入れ、電池の温度を測定して最大の温度を発熱温度として測定した。以上の結果を表1に示す。

【0047】PE、PPまたはその混合物からなる層を表1に示すように積層し、5種類のセパレータ（比較例1～5）を作製した。これらのセパレータを用いて、実施例と同様の耐熱試験、短絡試験および発熱試験を行った。結果を実施例の結果とともに表1に示す。

【0048】

【表1】

	第 1 層	第 2 層	第 3 層	短絡	発熱温度 (℃)	耐熱温度 (℃)
実施例 1	PP	PP/PE (5/5)	PE	なし	90	170
実施例 2	PP	PP/PE (5/5)	PP/PE (1/9)	なし	93	170
比較例 1	PP	PE	PP	あり	140	170
比較例 2	PE	PP	PE	あり	92	170
比較例 3	PP/PE (1/9)	PP	PP/PE (1/9)	あり	95	170
比較例 4	PP/PE (5/5)	PP	PP/PE (5/5)	なし	128	170
比較例 5	PE	なし	なし	あり	90	145

PP : ポリプロピレン      PE : ポリエチレン

なお、( ) 内の数字は混合重量比を表す。

【0049】表 1 より、実施例 1 および 2 のセパレータは (1) 急速充電によっても短絡せず、(2) 電池の発熱を抑制し、(3) 高温まで膜としての形状を維持する、という 3 つの機能すべてを併せ持つが、比較例 1 ～ 5 のセパレータではこの 3 つの機能すべてを併せ持つも

のはなかった。

【0050】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、過充電時や急速充電時にも高い安全性を有する非水電解液電池用セパレータを提供することができる。